Ueber die Einwirkung

von

O-Nitranilin und m-Nitroparatoluidin

auf Chinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

vorgelegt

von

James Leicester

aus Runcorn (England).

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1890.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Sei es mir an dieser Stelle vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer für seine freundliche Untersützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Es ist schon lange Zeit bekannt, dass die primären Aniline und Chinone, sowie deren Homologe Verbindungen geben (unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon), indem ein und zwei Anilinreste in den Benzolkern eintreten. Herr Professor O. Fischer veranlasste mich O-Nitranilin und Metanitroparatoluidin auf Chinone einwirken zu lassen.

Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von O-Nitranilin oder Metanitroparatoluidin manchmal ein und manchmal zwei Reste in das Chinon eintreten. Durch die Versuche wurde obiger Satz auch auf die Derivate der Aniline erweitert.

Wenn man obige Körper bei Wasserbadtemperatur im eingeschmolzenen Rohr ungefähr 6 Stunden erhitzt, so bemerkt man im oberen Theil der Röhren ein farbloses Sublimat von krystallinischer Struktur, welches, an die Luft gebracht, sich dunkler färbt.

Es scheint sich zuerst ein Amidokörper gebildet zu haben, welcher an die Luft gebracht, Wasserstoff verliert, so dass eine Bindung zwischen beiden Stickstoffatomen eintritt, also ein phenazinähnlicher Körper entstanden ist.

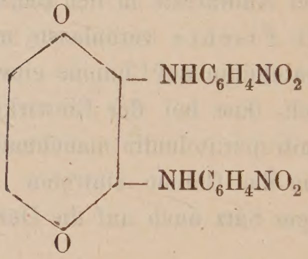
Die reduzirten Kondensationsprodukte von O-Nitranilin und Metanitroparatoluidin mit Benzo, Tolu und α-Naphtochinon lösen sich in Eisessig mit blau bis grüner Farbe. Versetzt man die Eisessiglösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so fluoresciren dieselben. Sie schmelzen nicht und sind nur bei hoher Temperatur zersetzbar.

Die eigenthümliche Fluorescenz dieser Körper, welche lebhaft an die merkwürdigen Körper der Fluorindingruppe

erinnert, lässt vermuthen, dass auch letztere Substanzen Phenazinabkömmlinge sind. Bei den aus Chinonen und Orthodiamen entstehenden Substanzen, die in Folgendem beschrieben sind, lässt sich eine etwaige andere Auffassung der Atomverkettung kaum denken.

Experimenteller Theil.

Dinitradianilidochinon.



3 gr Benzochinon werden mit 2,5 gr O-Nitranilin in Eisessig gelöst, in einem kleinen Kölbchen, mit Luftkühler versehen; erhitzt. Die Erhitzung geschieht bis zum gelinden Sieden ungefähr 2 Stunden.

Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich rothe Krystallnadeln ab, diese werden abfiltrirt, zuerst mit ein wenig Eisessig gewaschen, dann mit absolutem Alkohol und zuletzt mit absolutem Aether. Die Substanz kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden, in welchem sie sehr leicht löslich ist.

Dieselbe schmilzt bei 305° Celsius.

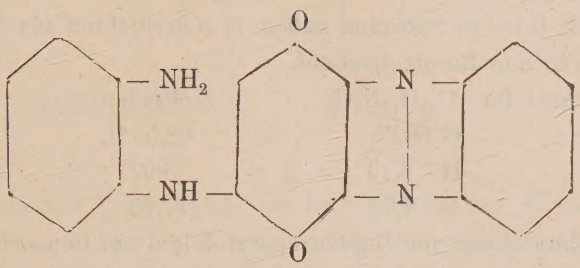
Die Analyse stimmte auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_4O_6$.

I. 0,1360 gr Substanz gaben 0,2860 gr Kohlensäure und 0,0380 gr Wasser.

II. 0,1420 gr Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 21° C. und 741 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{18}H_{12}N_4O_6$	Gefunden:
C 56,84	57,35 %
H 3,15	3,10 "
N 14,73	14,84 ".

Phenazinchinonanilid.



Wenn man Dinitrodianilidochinon bei Wasserbadtemperatur im eingeschlossenen Rohr ungefähr 5 Stunden mit alkoholischem Schwefelammonium erhitzt, so wird dasselbe reduzirt, und es erscheinen farblose Krystalle in der Röhre, welche an die Luft gebracht sich schwärzen.

Die farblosen Krystalle waren wahrscheinlich die Amidokörper.

$$C_6H_2O_2 < \begin{matrix} NHC_6H_4NH_2. \\ NHC_6H_4NH_2. \end{matrix}$$

Durch die Luftzufuhr wurde denselben Wasserstoff entzogen, und es trat die Phenazinbildung ein.

Zur Entfernung des überschüssigen Schwefelammoniums wurde das krystallinische Pulver mit Wasser gekocht und aus einer Mischung von Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt.

Es bildet eine dunkelgrün gefärbte Substanz, schwer schmelzbar, bei hoher Temperatur zersetzbar und in den verschiedenen Flüssigkeiten sehr schwer löslich.

Sie löst sich in Eisessig mit blauer Farbe und fluorescirt beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

Beim durchfallenden Licht erscheint die Lösung blau, beim auffallenden Licht roth.

Die Ergebnisse der Verbrennungsanalyse bestätigten die Formel $C_{18}H_{12}N_4O_2$.

I. 0,1950 gr Substanz gaben 0,4900 Kohlensäure und 0,0698 gr Wasser.

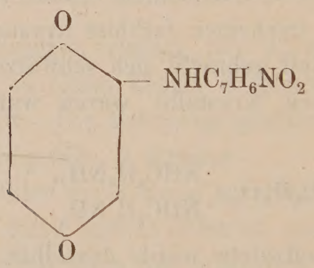
II. 0,134 gr Substanz gaben 11 ccm Sticktoff bei 23° C. und 743 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{18}H_{12}N_4O_2$	Gefunden:
C 68,35	68,53 %
H 3,79	3,97 „
N 17,72	17,25 „

Einwirkung von Metanitroparatoluidin auf Benzochinon. Hierbei entstehen zwei Körper.

Nitrotoluidochinon und Dinitrotoluidochinon.

Nitrotoluidochinon.



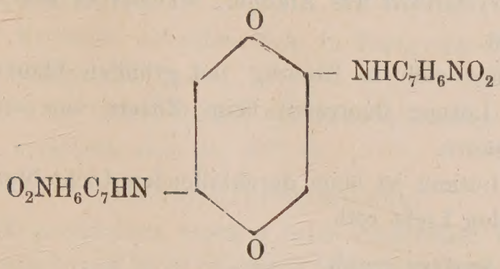
Man lässt 3 gr Benzochinon auf 2 gr Metanitroparatoluidin, in Eisessig gelöst, nach vorhergehender Methode aufeinander einwirken und erhält hierbei einen rothen krystallinischen Körper, welcher sich bei ungefähr 300° zersetzt. Aus absolutem Alkohol kann er leicht umkrystallisirt werden.

Stickstoffbestimmung.

0,1716 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 13° C. und 743 mm Druck 16,4 cc Stickstoff, entsprechend 0,18042 gr Stickstoff bei 770 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2O_4$ Gefunden:
N 10,85 11,03 %.

Dinitroditoluidochinon.



Bei der Einwirkung von Benzochinon auf Metanitroparatoluidin bildet sich gleichzeitig Dinitrotiloluidochinon.

Bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich letzterer Körper an den Wandungen des Krystallisationsgefässes ab, während am Boden das Nitrotoluidochinon erscheint.

Es bildet dunkel bronzefarbige Blättchen. Schmilzt bei 140° C.

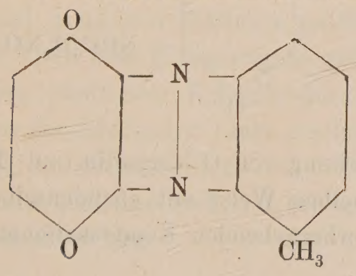
Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Analyse. Stickstoff.

0,12675 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 80° C. und 732 mm Druck 15,5 cc Stickstoff, entsprechend 172298 gr Sticktoff bei 760 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_4O_6$ Gefunden:
N 13,72 13,59 %.

Orthotoluphenazinchinon.



Beim Reduziren von Nitrotoluidochinon mittelst alkoholischem Schwefelammonium entsteht ein bronzefarbiges, krystallinisches, unschmelzbares Pulver.

Es krystallisirt aus Alkohol, welcher es mit violetter Farbe löst.

Es löst sich in Eisessig mit grünlich blauer Farbe, und die Lösung fluorescirt beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

Die Lösung ist beim durchfallenden Licht blau, beim auffallenden Licht roth.

Die Analyse ergab:

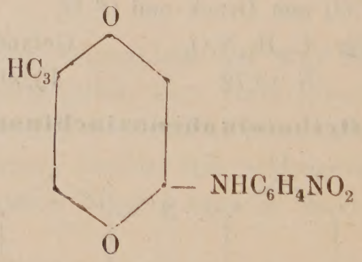
I. 0,2610 gr Substanz gaben 0,662 gr Kohlensäure und 0,100 gr Wasser.

II. 0,1730 gr Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 732 mm Druck und 19° C.

Berechnet für: $C_{13}H_8N_2O_2$		Gefunden:
C	69,64	69,17 %
H	3,57	4,25 „
N	12,50	12,79 „.

Einwirkung von O-Nitranilin auf Toluchinon.

Nitroanilidotoluchinon.



Die Einwirkung von O-Nitranilin auf Toluchinon geschieht in derselben Weise mit ebendenselben Quantitäten wie bei den vorhergehenden Kondensationen.

Es ist in diesem Fall nur angebracht, dass man zur Eisessiglösung absoluten Alkohol zusetzt; man erhält hierdurch hübsche Krystalle, und die Ausfällung derselben wird beschleunigt.

Die Krystalle scheiden sich in Form von dunkel gefärbten Nadeln ab.

Man kann dieselben gut aus Alkohol umkrystallisiren.

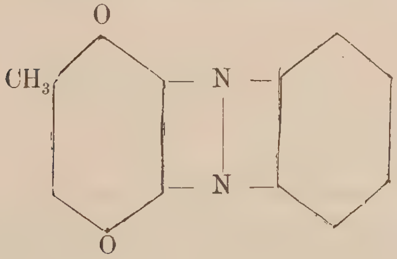
Sie zersetzen sich bei 200° C.

Stickstoffbestimmung.

0,266 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 18° C. und 735 mm Druck 26 cc Stickstoff, entsprechend 0,290238 gr Stickstoff bei 760 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{13}H_{10}N_2O_4$	Gefunden:
N 10,85	10,91 %.

Phenotolazinchinon.



Bei der Reduktion von Nitroanilidotoluchinon mittelst alkoholischem Schwefelammonium fällt ein dunkel gefärbtes Pulver aus, welches man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in kleinen Blättchen erhält.

Dieselben lösen sich in Eisessig mit grüner Farbe, und bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fluorescirt die Lösung. Beim durchfallenden Licht erscheint die Lösung grün und beim auffallenden Licht roth.

Die Krystalle zersetzen sich erst bei hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse ergab:

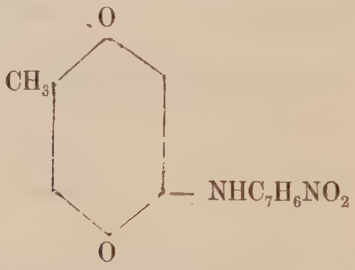
I. 0,2088 gr Substanz gaben 0,5300 gr Kohlensäure und 0,0845 gr Wasser.

II. 0,1710 gr Substanz gaben 19,5 cc Stickstoff bei 740 mm Druck und 17° C.

Berechnet für: $C_{13}H_8N_2O_2$		Gefunden:
C	69,64	69,22 %
H	3,57	4,49 „
N	12,50	12,88 „.

Einwirkung von Metanitroparatoluidin auf Toluchinon.

Nitrotoluidotoluchinon.



Diese Substanz wird durch Einwirkung von Metanitroparatoluidin auf Toluchinon in Eisessiglösung auf ganz dieselbe Weise wie bei den vorhergehenden Substanzen gewonnen, auch in diesem Falle ist der Zusatz von absolutem Alkohol zur Eisessiglösung zur Abscheidung und Beschleunigung der Krystallisation vortheilhaft.

Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen braunen Blättchen von krystallinischer Struktur.

Die alkoholische Lösung ist von braun-rother Farbe.

Die Krystalle zersetzen sich gegen 200° C.

Die Ausbeute ist sehr schlecht.

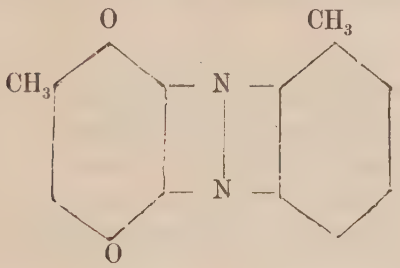
Stickstoffbestimmung.

0,132 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 16° C.

und 740 mm Druck 12,5 cc Stickstoff, entsprechend 0,1418375 gr Stickstoff bei 760 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden:
N 10,28	10,74 %.

Paramethylorthotolazinchinon.



Beim Reduziren von Nitrotoluidotoluchinon mittelst alkoholischem Schwefelammonium erscheint ein dunkel gefärbtes Pulver, löslich in Alkohol, aus welchem es in kleinen dunkel schimmernden Blättchen wieder ausfällt.

Dieselben lösen sich in Eisessig mit grüner Farbe; unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt Fluorescenz auf. Die Lösung zeigt beim auffallenden Licht eine rothe Färbung.

Die Zersetzung der Krystalle findet erst bei hoher Temperatur statt.

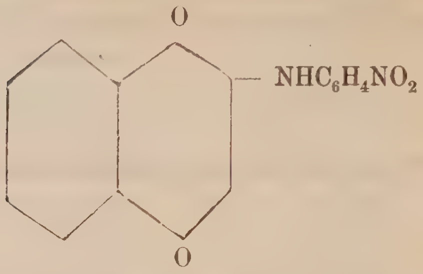
Analysen.

I. 0,3606 gr Substanz gaben 0,9440 Kohlensäure und 0,1400 Wasser.

II. 0,1695 gr Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 742 mm Druck und 17° C.

Berechnet für: $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden:
C 70,58	71,45 %
H 4,20	1,31 „
N 11,76	11,35 „.

Nitroanilidoalphanaphtochinon.



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Orthonitranilin mit α-Naphtochinon in gleichen Gewichtstheilen in Eisessiglösung ungefähr 4 Stunden.

Fügt man etwas absoluten Alkohol zur Lösung, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab von strohgelber Farbe.

Dieselben wäscht man zuerst mit etwas Eisessig, sodann mit Alkohol und Aether ab. Zerreibt man die Krystalle, so entsteht ein carminrothes Pulver; man kann dieselben aus Alkohol umkrystallisiren, und die alkoholische Lösung erscheint mit oranger Farbe.

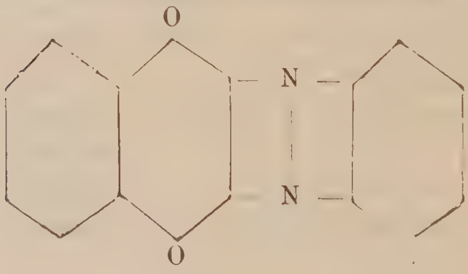
Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur.

Stickstoffbestimmung.

0,1210 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 16° C und 742 mm Druck 11 cc Stickstoff, entsprechend 0,125158 gr Stickstoff bei 760 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{16}H_{10}N_2O_4$	Gefunden:
N 9,52	10,34 %.

Phenoalphanaphtazinchinon.



Reduzirt man Nitroanilidoalphanaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium, so erhält man ein grünes krystallinisches Pulver, welches aus Alkohol in kleinen grünen Blättchen krystallisirt.

Die Eisessig- sowie die alkoholische Lösung ist braungefärbt mit wenig grüner Fluorescenz. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Eisessiglösung wird die Fluorescenz nicht verstärkt.

Es zersetzt sich bei hohen Temperaturen.

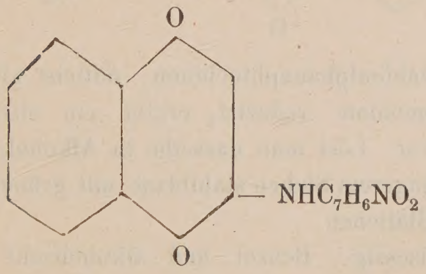
Analysen.

I. 0,1675 gr Substanz gaben 0,4573 gr Kohlensäure und 0,0600 gr Wasser.

II. 0,2170 gr Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei 745 mm Druck und 15° C.

Berechnet für: $C_{16}H_8N_2O_2$		Gefunden:
C	73,84	74,46 %
H	3,07	3,97 „
N	10,76	11,10 „.

Nitrotoluidoalphanaphtochinon.



Lässt man gleiche Gewichtstheile Metanitroparatoluidin auf Alpha-Naphtochinon in Eisessig auf einander einwirken, so scheiden sich nach dreistündigem Erhitzen beim Abkühlen seidenartige Nadeln ab.

Zerreibt man dieselben, so erhält man ein dunkelrothes Pulver.

Zur Reinigung der Krystalle wäscht man nach dem Abfiltriren mit etwas Eisessig, Alkohol und Aether nach.

Sie können aus Alkohol umkrystallisirt werden und die Lösung ist von braungelber Farbe.

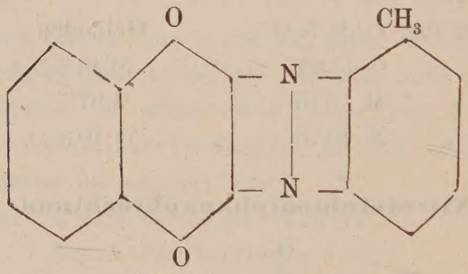
Die Krystalle zersetzen sich bei hoher Temperatur.

Stickstoffbestimmung.

0,1375 gr Substanz ergeben beim Verbrennen bei 16° C. und 732 mm Druck 12 cc Stickstoff, entsprechend 0,134664 gr Stickstoff bei 760 mm Druck und 0° C.

Berechnet für: $C_{17}H_{12}N_2O_4$	Gefunden:
N 9,09	9,79 %.

Paramethylalphanaphtazinchinon.



Nitrotoluidoalphanaphtochinon, mittelst alkoholischem Schwefelammonium reduzirt, ergibt ein olivengrün gefärbtes Pulver. Löst man dasselbe in Alkohol, so erscheinen nach längerem Stehen stahlblaue mit grünem Schimmer versehene Blättchen.

Die Eisessig-, Benzol und alkoholische Lösung ist grünlichgelb gefärbt und besitzt grüne Fluorescenz.

Der Zusatz von verdünnter Schwefelsäure verstärkt die Fluorescenz nicht.

In conc. Schwefelsäure sind dieselben mit grüner, in conc. Salpetersäure mit hellrother Farbe löslich.

Sie zersetzen sich bei hoher Temperatur.

Analysen.

I. 0,2512 gr Substanz gaben 0,6855 gr Kohlensäure und 0,0930 gr Wasser.

II. 0,1734 gr Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 741 mm Druck und 17° C.

Berechnet für:	$C_{17}H_{10}N_2O_2$	Gefunden:
	C 74,45	74,42 %
	H 3,64	4,11 „
	N 10,21	9,78 „.